

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10189029 A**(43) Date of publication of application: **21 . 07 . 98**

(51) Int. Cl. **H01M 10/12**  
**H01M 4/62**

(21) Application number: **08356003**(22) Date of filing: **24 . 12 . 96**(71) Applicant: **JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD**(72) Inventor: **SHIOMI MASAOKI  
OKADA YUICHI****(54) MANUFACTURE FOR SEALED LEAD STORAGE BATTERY****(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a sealed lead storage battery in which deterioration of active material for a positive electrode is prevented and its life time performance and stability is enhanced, by starting a battery jar formation of an electrode within a specific time after liquid injection using a positive electrode plate made by adding a specific amount of tin or tin compound to a positive electrode active material.

**SOLUTION:** In a sealed lead storage battery, Pb-Ca based alloy is used for a positive electrode grid, and metal tin or tin compound is added to active material for a positive electrode in advance so that tin in the

amount of 0.5-5% by weight of active material for a positive electrode is made to exist. Time allowed to leave the electrode as it is injecting electrolytic solution into the sealed lead storage battery is set for 0.1-3 hours, most suitably 1 hour, before a battery jar formation is carried out. If the time after liquid injection is less than 0.1 hour, since the formation is started before the electrolytic solution is impregnated in the entire electrode plate, performance becomes insufficient from the beginning. If the time is within 0.1-3 hours, tin is seldom deposited. Since hydrogen overvoltage of tin is low in comparison with lead, if it is deposited on the negative electrode plate, charging efficiency lowers.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-189029

(43)公開日 平成10年(1998) 7月21日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 10/12

H 0 1 M 10/12

M

4/62

4/62

B

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 4 頁)

(21)出願番号

特願平8-356003

(22)出願日

平成8年(1996)12月24日

(71)出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
1番地

(72)発明者 塩見 正昭

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地

日本電池株式会社内

(72)発明者 岡田 祐一

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地

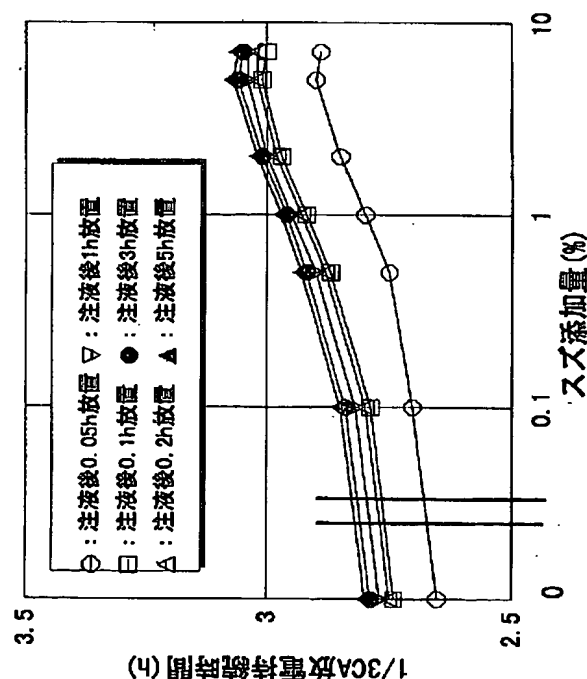
日本電池株式会社内

(54)【発明の名称】 密閉形鉛蓄電池の製造方法

(57)【要約】

【課題】 正極にPb-Ca系合金格子を用いる密閉形鉛電池は、正極にSb合金格子を用いた液式電池のそれに比べるとサイクル寿命がかなり短い。この原因の一つである格子/活物質界面の硫酸鉛層生成の悪影響を改善するために、正極活物質にスズを添加することが提案されているが、実際には充分な改善効果は得られず、負極板の充電効率が低下するなどの問題があった。

【解決手段】 正極格子にPb-Ca系合金を用い、正極活物質にあらかじめ金属スズあるいはスズ化合物を添加して、スズ量として正極活物質重量当たり0.5%以上5.0%以下存在させるとともに、電池に電解液を注液後、電槽化成開始までの放置時間を0.1時間以上3時間以内にした密閉形鉛蓄電池の製造方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極格子にPb-Ca系合金を用いた密閉形鉛蓄電池において、特に電槽化成方式で製作する電池であって、正極活物質にあらかじめ金属スズあるいはスズ化合物を添加して、スズ量として正極活物質重量当たり0.5%以上5.0%以下存在させるとともに、注液後電槽化成開始までの時間を0.1時間以上3時間以内にすることを特徴とする密閉形鉛蓄電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は正極格子にPb-Ca系合金を用いた密閉形鉛蓄電池に関するもので、その寿命性能の向上、特に正極活物質へのスズ又はその化合物の添加により正極活物質の劣化を防いで密閉形鉛蓄電池の寿命性能の向上と安定化を図ることを目的とするものである。

## 【0002】

【従来の技術】密閉形鉛蓄電池には、現在最も広く使われている、微細ガラスマットセパレータを正、負極板に当接したリチウム式電池と、古くからヨーロッパを中心に用いられている、電解液をコロイダルシリカでゲル化したゲル式電池と、近年開発が進められている、顆粒状のシリカを極板間および極板群の周囲に充填し、そのシリカに電解液を含浸させた顆粒シリカ式電池とがある。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】これらの密閉電池は、正極にPb-Ca系合金格子を用いており、そのためサイクル寿命が、従来の正極にSb合金格子を用いた液式電池のそれに比べると、かなり短いことが知られている。この原因の一つは正極格子/活物質界面に硫酸鉛層（いわゆるバリアー層）が生成するからである。その対策の一つとして古くから正極活物質にスズを添加するという技術がある。スズを添加すると、格子/活物質界面の腐食層の導電性を向上させるなどと言われており、寿命性能の向上に効果があるとされている。

【0004】しかし、実際に上記スズ酸化物を添加すると、性能向上する場合もあれば、かえって寿命性能が悪くなる場合もあった。この原因を調査したところ、早期に容量低下した電池ではスズが正極から溶出し負極板に析出して、負極板の充電効率が低下し硫酸鉛が多く蓄積していた。また統計的に調査したところ、この現象が現在鉛電池の化成方式として一般的な電槽化成方式（電槽の中に極板群を入れた状態で極板化成を行う方式）を用いた場合に多いこと、さらに注液後化成に入るまでの放置時間が長い場合に起こることがわかった。この電槽化成方式は電池のコスト削減のためにはなくてはならない方式であり、この方式を前提にした改良が不可欠である。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明密閉形鉛蓄電池の製造方法は、正極格子にPb-Ca系合金を用いた密閉形鉛蓄電池において、特に電槽化成方式で製作する電池であって、正極活物質にあらかじめ金属スズあるいはスズ化合物を添加して、スズ量として正極活物質重量当たり0.5%以上5.0%以下存在させるとともに、注液後電槽化成開始までの時間を0.1時間以上3時間以内にすることを特徴とする。

## 【0006】

10 【発明の実施の形態】本発明による密閉形鉛蓄電池の製造方法は、正極格子にPb-Ca系合金を用い、正極活物質にあらかじめ金属スズあるいはスズ化合物を添加して、スズ量として正極活物質重量当たり0.5%～5.0%存在させるとともに、電池に電解液を注液後、電槽化成を実施するまでの放置時間を0.1時間以上3時間以内、最適には0.2時間以上1時間以内にすることにより、密閉形鉛蓄電池の寿命性能を著しく改善することができる。

【0007】以下の実施例にその結果の一例を示す。

## 20 【0008】

【実施例】ペースト練膏に用いる水に硫酸スズを入れ分散させた硫酸スズ水溶液を、活物質重量当りそれぞれ金属スズ換算で0.1% (B)、0.5% (C)、1% (D)、2% (E)、5% (F)、7% (G) 添加した鉛ペーストをPb-0.1%Ca-1.5%Sn合金からなる格子に充填し2.4mm厚さの正極板を製作する。この正極板10枚と1.7mm厚さのペースト式負極板11枚と微細ガラスマットセパレータとから、約63Ah (3hR) - 12Vのリチウム式密閉電池を通常の製法にならって製作した。なお、硫酸スズを添加していない従来の標準極板を用いた電池 (A) も併せて製作した。

30

【0009】これらの電池は常法に従って所定の注液を行なった後、3分後 (a)、6分後 (b)、12分後 (c)、1時間後 (d)、3時間後 (e)、5時間後 (f) に7Aで64時間の電槽化成を行った。その後、まず30℃で1/3CA放電容量を測定した後、寿命試験を行った。寿命試験は40℃で、1/3CA電流で定格の80%を放電した後、定電圧一定電流方式で充電するという一般的な条件で行った。

40

【0010】まず、初期容量の結果を図1に示すが、注液後の放置時間が0.05時間と極端に短い場合を除いて放置時間による差はなかった。0.05時間の場合、かなり容量が少なかったが、これは電解液が極板に充分にはしみ込んでなかったため化成が不十分であったと思われる。また、硫酸スズの添加量が多くなると、初期容量がやや増加する傾向が見られた。寿命性能はその結果を図2に示すが、寿命向上に効果があったのはスズの添加量が0.5～5%の場合でかつ、注液後、電槽化成までの放置時間が0.1時間以上3時間以内の場合で

50

あった。最も効果があったのは、放置時間が0.2時間以上1時間以下の場合であった。

【0011】注液後の放置時間が0.1時間未満の場合に寿命性能が良くなかったのは、電解液が極板全体にしみわたる前に化成を始めたために初期から性能が不十分であったことに起因していると思われる。

【0012】また、スズ添加量が7%の場合は、注液後の放置時間によらず早期に容量低下した。

【0013】上記寿命性能の違い、特にスズ量が5%を越える場合に容量低下が大きいことや注液後の放置時間が5時間の場合に容量低下が早くなる理由を明らかにするため、電槽化成終了後、同一構成の電池を解体して負極板に蓄積していたスズ量を分析した結果を図3に示すが、寿命試験の結果と同じく、0.5%~5.0%のスズ量を添加し、かつ注液から化成までの放置時間が0.1時間以上3時間以内の場合にはほとんどスズの析出はなかったが、放置時間が5時間の場合や、スズ添加量が5%を越えた場合には負極板に析出したスズ量はかなり多くなっていた。スズは鉛に比べて水素過電圧が低いいため負極板に析出すると、充電効率が低下してしまうことが知られている。スズの析出量が多かった電池の劣化が大きかったのはこのためと思われる。

【0014】なぜ、注液後の放置時間がスズの溶出と関係しているかははっきりとはしていないが、 $PbO_2$ は\*

\*スズなどのイオンを吸着するが、 $PbSO_4$ は吸着しにくいという特性を持っており、注液後の放置時間中は、電解液である硫酸が極板中の $PbO$ と激しい反応を起こし、極板中に通常の充放電では考えられないほど多量の硫酸鉛が生成するため、注液後の放置中にスズの溶出が起りやすくなったと思われる。

【0015】なお、本実施例では、スズ化合物として硫酸スズを用いたが、金属スズや酸化スズを同様に添加して試験しても結果には大差なかった。

【0016】

【発明の効果】以上述べたように、本発明は正極活物質に金属スズ換算で0.5~5%のスズあるいはスズ化合物を添加した正極板を用いた電池を、注液後0.1時間以上3時間以内に電槽化成を開始することにより、密閉形鉛蓄電池の寿命性能が著しく改善されるもので、密閉形鉛蓄電池の実用化という見地から、その工業的価値はきわめて大きい。

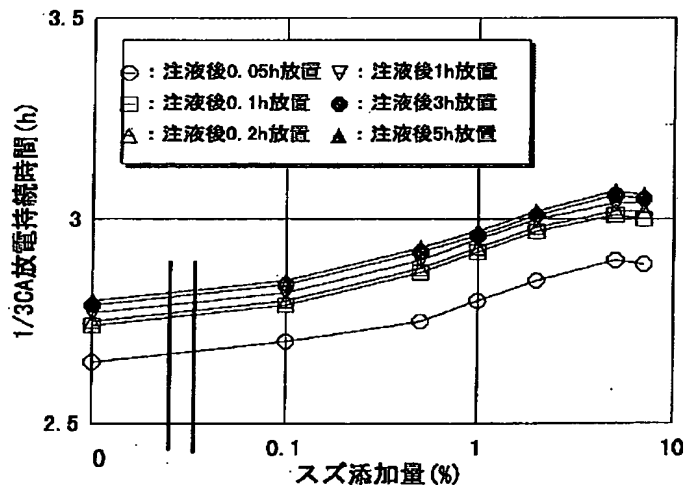
【図面の簡単な説明】

【図1】スズ添加量、電槽化成までの放置時間と初期容量との関係を示す特性図

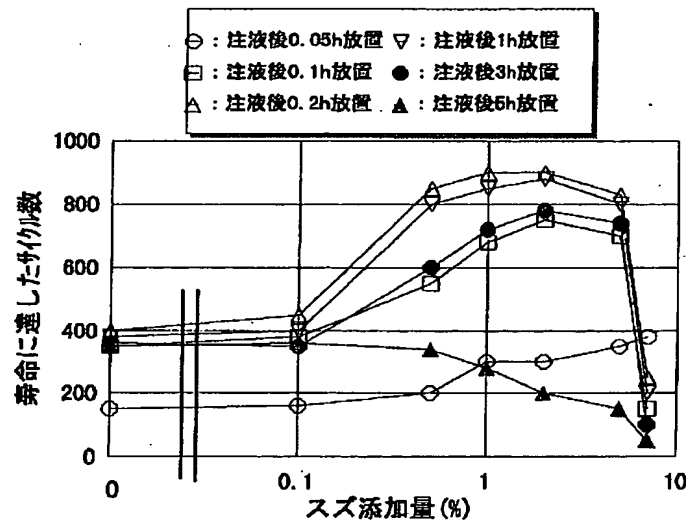
【図2】スズ添加量、電槽化成までの放置時間と寿命性能との関係を示す特性図

【図3】スズ添加量、電槽化成までの放置時間と負極板に析出していたスズ量との関係を示す特性図

【図1】



【図2】



【図3】

